

Cardinal Glass Industries, Inc. 44046.203  
DIALOG English-translation of JP Patent

? s pn=JP 9202651  
S7 1 PN=JP 9202651  
? t s7/9/1

7/9/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011466089  
WPI Acc No: 1997-443996/ 199741  
XRAM Acc No: C97-141773  
XRPX Acc No: N97-369775

Hydrophilic coating, and its formation - involves applying coating containing aluminium alkoxide and stabiliser, firing, hydrothermally treating, drying and firing to form petal structure

Patent Assignee: CENTRAL GLASS CO LTD (CENG ); MINAMI T (MINA-I);  
TADANAGA S (TADA-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9202651	A	19970805	JP 9610601	A	19960125	199741 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9610601 A 19960125

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9202651	A	9	C03C-017/34	

Abstract (Basic): JP 9202651 A

Hydrophilic coating is formed by applying a coating liquid comprising at least Al-alkoxide, and a stabiliser on a matrix, drying, firing, to form amorphous alumina film, hydrothermal treating the amorphous film, drying, firing to form petal-form transparent alumina film, applying a coating liquid contg.  $R_1aR_2bR_3cSiX_4abc$  ( $R_n$  = aliphatic hydrocarbon-group and/or aromatic hydrocarbon group, a, b, c = 0-3, a+b+c= 0-3, and X= OH-group, or hydrolysable functional group ), as a main component, on the petal-form transparent alumina film, and heat treating it.

USE - For inner/outer window glass, mirror glass, and decorative glass, for vehicles, ships, aeroplanes, and architectures, or building material.

Dwg.0/3

Title Terms: HYDROPHILIC; COATING; FORMATION; APPLY; COATING; CONTAIN; ALUMINIUM; ALKOXIDE; STABILISED; FIRE; HYDROTHERMAL; TREAT; DRY; FIRE; FORM; PETAL; STRUCTURE

Derwent Class: L01; Q12; Q48

International Patent Class (Main): C03C-017/34

International Patent Class (Additional): B60J-001/00; C03C-017/30;

E06B-007/12

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L01-G04; L01-L01; L01-L02

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-202651

(43)公開日 平成9年(1997)8月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/34			C 0 3 C 17/34	Z
B 6 0 J 1/00			B 6 0 J 1/00	H
C 0 3 C 17/30			C 0 3 C 17/30	A
E 0 6 B 7/12			E 0 6 B 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-10601

(22)出願日 平成8年(1996)1月25日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(71)出願人 592195919

南 努

大阪府大阪狭山市大野台二丁目7番1号

(71)出願人 596009799

忠永 清治

大阪府堺市中区百舌鳥町6-998-3

(72)発明者 南 努

大阪府大阪狭山市大野台二丁目7番1号

(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

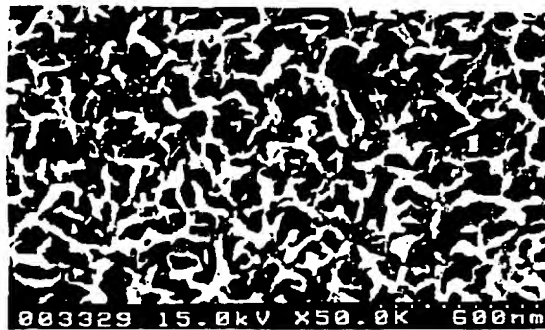
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 親水性被膜及びその形成法

(57)【要約】

【課題】 手軽に容易な膜形成手段で安価に効率よく得られ、制御した特異な形状等を有する頑固な中間層に親水性膜が被覆含浸され、表層表面の凹凸形状と親水性膜の相乗効果で格段にその性能を発揮し、透明で光学特性を損なわず、長期に亘り高親水性を持続し、耐久性、耐熱性等が優れる親水性被膜を得る。

【解決手段】 基体上に形成した花卉状透明アルミナ膜と、該花卉状透明アルミナ膜上に被覆した親水膜とでなることを特徴とする親水性被膜。ならびにその形成法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に形成した花卉状透明アルミナ膜と、該花卉状透明アルミナ膜上に被覆した親水膜とでなることを特徴とする親水性被膜。

【請求項2】 前記花卉状透明アルミナ膜が、アルミニウムアルコキシドと安定化剤から少なくともなる塗布液で被膜を乾燥し熱処理して成膜したアモルファスアルミナ膜を、熱水処理し、乾燥、焼成したことでなる花卉状の透明アルミナ膜であることを特徴とする請求項1記載の親水性被膜。

【請求項3】 前記花卉状透明アルミナ膜が、該花卉状透明アルミナ膜の中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ $R_a'$ 値が17nm以上、かつ比表面積 $S_p$ が1.5以上であることを特徴とする請求項1乃至2記載の親水性被膜。

【請求項4】 前記親水膜が、シリカ系薄膜であることを特徴とする請求項1乃至3記載の親水性被膜。

【請求項5】 前記シリカ系薄膜が、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $SiX_{4-a-b-c}$  [ $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ：脂肪族炭化水素基および／あるいは芳香族炭化水素基。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ ：0～3。 $a+b+c$ ：0～3。 $X$ ：水酸基または加水分解性官能基]を主成分としてなる塗布溶液を塗布し、加熱処理した被覆膜であることを特徴とする請求項4記載の親水性被膜。

【請求項6】 前記基体が、透明ガラス基板であることを特徴とする請求項1乃至5記載の親水性被膜。

【請求項7】 基体上に、アルミニウムアルコキシドと安定化剤から少なくともなる塗布液を塗布し、乾燥、焼成をしてアモルファスアルミナ膜を成膜し、次いで該アモルファスアルミナ膜に熱水処理をし、乾燥、焼成して花卉状透明アルミナ膜を形成した後、その上に、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $SiX_{4-a-b-c}$  [ $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ：脂肪族炭化水素基および／あるいは芳香族炭化水素基。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ ：0～3。 $a+b+c$ ：0～3。 $X$ ：水酸基または加水分解性官能基]を主成分としてなる塗布溶液を塗布し、加熱処理して親水膜を被覆形成したことを特徴とする親水性被膜の形成法。

【請求項8】 前記塗布溶液が、4官能性シラン ( $SiX_4$ 、 $X$ ：加水分解性官能基でハロゲン原子、アルコキシ基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基)を主成分とする塗布溶液であることを特徴とする請求項7記載の親水性被膜の形成法。

【請求項9】 前記基体が、透明ガラス基板であることを特徴とする請求項7乃至8記載の親水性被膜の形成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、格段の親水性能を示すことはもとより、耐熱性や耐候性等耐久性に優れた親水性被膜及びその形成法に関し、高い防曇機能を有する車輛用、船舶用、航空機用あるいは建築用等の内外ウインドウガラスやミラーガラスや装飾用ガラス、あるいは

は各種建築材や建築材などとして広く使用可能である有用な親水性被膜及びその形成法を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、例えば建築用および自動車用の窓や眼鏡および写真機のレンズやミラー等各種ガラス製品をはじめ、金属やプラスチック等の各種建築建築資材等の表面において、表面温度が露点温度以下になった場合には、これらの表面に空気中の水分が凝縮して微小な水滴が付着し曇りを発現することとなる。このことが生活する上で安全上の障害、不快感の起因等となっており、人的物的あるいは環境的な面からも、該曇り現象の改善が求められている。

【0003】そのなかで、従来から透明ガラス等透明基材の曇り現象を、接触角を小さくすることまたは吸水性を持たせることで、低減あるいは防止をしようとする2層でなるものが種々提案されている。

【0004】例えば、特開昭59-179627号公報には、分子内にシリル基を有する変性ポリビニルアルコールまたはこれと無機物よりなる防曇性処理剤で透明性材料の表面を被覆した後、親水性化合物を該被覆膜に含浸させる透明性材料の防曇方法が記載されており、無機物が平均粒子径200nm以下の微粒子であって、例えばコロイダルシリカ、コロイダルアルミナであること、透明性材料が無機ガラス、例えば自動車やビル等の窓ガラス、浴室の鏡等であること、親水性化合物としては低分子界面活性剤、多価アルコールあるいは水溶性ポリマーよりなる群から選ばれる1種または2種以上のものであって、ノニオン性あるいはアニオン性低分子界面活性剤またはイオン性親水基を有する変性PVA等が好ましいものであること等が記載されている。

【0005】また例えば、特開昭61-91042号公報には、ガラス表面上に所定の厚さで表面に微細な凹凸を有するシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜を形成した防曇ガラス。ならびにガラス表面上に所定の厚さでシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜をスパッタリングにより形成し、次いで該薄膜の表面を弗化水素酸等の腐蝕剤を用いて所定条件で化学腐蝕する防曇ガラスの製造方法が記載されており、 $SiO_2$ のスパッタ成膜中のガラス板温度が高い方が、また成膜中のアルゴンガス圧力の高い方が腐蝕後の水滴との接触角が小さく、よく濡れ、接触角が16°以下のものは実質上滴状ではなくて平らで視認性に問題がないことが記載されている。

【0006】さらに例えば、接触角が3°の時曇価が7～8%、接触角が5～1°の時曇価が3～4%、接触角が8°の時曇価が0.15～0.1%、接触角が21°の時曇価が0.15～0.1%である等、弗化水素酸水溶液の濃度と浸漬時間によって変わることが記載されている。

【0007】また例えば、特開昭64-14129号公報には、透明基板上に少なくとも紫外及び／または赤外線反射特性を有する透明膜を形成し、更にその上に透明親水性膜

を形成した透明膜付きガラス及びガラスへの透明膜形成方法が記載されており、紫外及び/または赤外線反射特性を有する透明膜が $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の群から選ばれる2以上の混合超微粒子であり、透明親水性膜が親水基を有する超微粒子、特に $\text{SiO}_2$ 粉で構成されること、またガラスが車両用フロントガラス、窓ガラス、眼鏡、バックミラー、鏡であり、空調用窓ガラスとして冷房時のエアコンの能力を大幅に低減できるとともに曇り防止もでき、暖房時には導電性を有して面ヒータとして用い、霜や露を効率よく除去できることが記載されている。

【0008】また例えば、特公平1-58481号公報には、分相したガラスを酸処理して作製される連続した細孔を有する多孔性ガラスに親水性単量体を含浸させた後、前記親水性単量体を重合させる防曇レンズの製造方法が記載されており、多孔性ガラスと親水性プラスチックからなり、多孔性ガラスが50~2000Åの孔径を有して表面から同一表面あるいは他の表面に連なる抜け孔状の連続した細孔であり、親水性単量体がアクリル酸、モノアクリレート酸、ジアクリレート類、ジメタクリレート類等であることが記載されている。

【0009】また例えば、特開平2-311333号公報には、表面に金属酸化物層が形成されたガラス基材の表面を、水酸基を一個以上有し、かつ水酸基以外の官能基を有する脂肪族炭化水素及び/又は水酸基を三個以上有し、かつ水酸基以外の官能基を有しない脂肪族炭化水素（親水性有機物）を含有する処理液で処理する工程、を包含する防曇ガラスの製造方法が記載されており、金属酸化物層が例えばゾルゲル法、スパッタリング法、CVD法等で成膜した $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等であることが記載されている。

【0010】また例えば、特開平2-175784号公報には、基材上に、下記AおよびB成分を主成分とする硬化被膜層を少なくとも1層設け、次いで有機物含有硬化性物質からなる層を最上層として設けてなる防曇性物品。Aが親水性樹脂、Bが一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiX}_3$ で表される有機ケイ素化合物、その加水分解および平均粒子径が5~200 nmのコロイド状シリカから選ばれる少なくとも1種（ここで、 $\text{R}^1$ は炭素数1~10の有機基、 $\text{R}^2$ は炭素数1~6の炭化水素基、Xは加水分解性基であり、aは0または1である）が記載されており、有機物含有硬化性物質としては室温硬化型あるいは低温硬化型の有機ポリシロキサン系重合体、なかでもポリジメチルシロキサン系重合体、例えば末端にシラノール基を有するポリジメチルシロキサン、他にはフッ素含有化合物、例えばパーフルオロ基含有（メタ）アクリレートを含むポリマーおよび他のモノマーとの共重合体であること、タック性（すべり性）に優れた高い表面硬度を有して耐久性に優れた窓ガラス、フロントやリヤ等の自動車用窓ガラスに使用されることが記載されている。

【0011】また例えば、特開平3-23940号公報には、

無機ガラス基板からなるウィンドーの車内側の全面もしくはその1部に表面処理層を設け、さらにその表面に防曇性被膜を設けてなる防曇性を有する自動車用ウィンドーが記載されており、無機ガラスが強化ガラスであり、表面処理層が（メタ）アクリルシラン系重合体の層であり、好ましくは有機ケイ素含有プライマー、シラノール基を官能基として有するものであり、防曇性被膜としては防曇性と表面硬度を有するものであり、親水性樹脂の三次元架橋された材料であって、該親水性樹脂がヒドロキシアルキルセルローズ等であり、また微粒子状シリカ等の添加も表面硬度向上剤として適用されること等が記載されている。

【0012】さらに例えば、日本化学会誌、1992、(12)、1511~1514には、ゾルゲル法によるスポンジ状アルミナ薄膜の調製が記載されており、硝酸アルミニウム九水和物を用いてアルミナ薄膜を形成し、該アルミナ薄膜を熱水中で処理したのち、焼成することで表面構造がスポンジ状に変化し、100~200nmの細孔でかつ長さ50~100nm、幅5nm前後の繊維状微粒子が連結した集合体から構成されたスポンジ状アルミナ薄膜が記載されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】前述したような例えば、特開昭59-179627号公報に記載の透明性材料の防曇方法では、膜表面が平坦であり、水ぬれ性、持続的防曇性、接着性、吸水時の表面硬度が未だ充分ではなく、特に長期間の使用に充分優れた状態であるものとは言い難いものである。

【0014】また例えば、特開昭61-91042号公報に記載の防曇ガラス及びその製造方法では、所定の厚さのシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜の表面を酸エッチングして微細な凹凸を形成することで接触角の低減を図ろうとするものであって、必ずしも安全性が高く簡便な作業とは言い難い酸エッチングを行う必要があり、しかも例えば接触角が約5°程度で曇価が1%以下のような高親水性で優れた透視性とは成り難いものである。

【0015】また例えば、特開昭64-14129号公報に記載の透明膜付きガラス及びガラスへの透明膜形成方法では、例えば膜表面が平坦であり、充分な接着性をもってよく透明親水性膜を保持することができるものでは必ずしもなく、特に長期間の使用に充分優れた防曇性にあるものとは言い難いものである。

【0016】また例えば、特公平1-58481号公報に記載の防曇レンズの製造方法では、優れた防曇性と長期間の使用に耐え得る耐久性を有するものの、ガラスが分相可能な特殊ガラス成分組成とし、しかも酸処理を行うことが必要であり、また不活性ガス、例えば窒素ガスやヘリウム等の希ガス雰囲気中で加熱または紫外線照射等の手段で多孔ガラスに含浸させた親水性単量体を重合することが必要である等必ずしも安全で簡便な作業ではなく、通常の市販されているソーダ石灰シリカ系ガラス、特に

フロート板ガラスには適用し難いものである。

【0017】また例えば、特開平2-311333号公報に記載の防曇ガラスの製造方法では、例えば膜表面が平坦であり、しかも耐熱性があるものとは言い難く、特に長期間の使用に充分優れた防曇性にあるものとは言い難いものである。

【0018】また例えば、特開平2-175784号公報に記載の防曇性物品では、例えば膜表面が平坦であり、しかも保護膜を必要とするものであり、水ぬれ性、持続的防曇性等、特に長期間の使用に充分優れた防曇性にあるものとは言い難いものである。

【0019】また例えば、特開平3-23940号公報に記載の防曇性を有する自動車用ウインドーでは、例えば膜表面が平坦であり、特に長期間の使用に充分優れた防曇性にあるものとは言い難いものである。

【0020】また例えば、前記日本化学会誌に記載されたスポンジ状アルミナ薄膜では、孔状空隙や表面凹凸のサイズが大きくかつその繊維状微粒子が連結した集合体から構成されたスポンジ状ではその形状特性が不充分であって、例えば下地層膜として必ずしも充分その性能を発揮し難い等の課題がある。

【0021】そこで、本発明の主な課題としては、その特異な空隙とその特異な形状の集合体化とし、かつ比表面積を高めるようより制御した透明アルミナ膜として、下地層膜としてよりその機能と性能を発揮しかつより実用化の実効をもたらし得るものとしたなかで、その上に親水膜を被覆形成し、親水膜の含浸性、担持性あるいは拘持性の性能を高めることを同時にもち、表層表面の特異な凹凸状を活かして相乗効果を発現せしめ、より優れた高親水性被膜をより安定した状態で得ることにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来のかかる課題に鑑みてなしたものであって、基体上に、例えばガラス基板上に、親水膜の含浸性、担持性あるいは拘持性の性能を高めることができる、その特異な空隙とその特異な形状の集合体化とするようより制御した微細でしっかりかつ比表面積を高めた花卉状形状を呈する透明アルミナ膜を下地層膜として形成し、その上に、親水膜を被覆するよう被膜することにより、親水膜の含浸性、担持性あるいは拘持性の性能を高めると同時に、表層表面の特異な凹凸状を活かして相乗効果を発現せしめ、高親水性被膜をもたらし格段にその性能を発揮することとなり、透明で光学特性を損なうことなく、かつ硬さも向上し、持続性、耐熱性あるいは耐候性等が優れたものとなり、優れた防曇性を有するものであって、建築建築用もしくは自動車用等の窓材、各種膜付きガラス物品あるいは各種建築資材用等において有用な親水性被膜及びその形成法を提供するものである。

【0023】すなわち、本発明は基体上に形成した花卉状透明アルミナ膜と、該花卉状透明アルミナ膜上に被覆

した親水膜とでなることを特徴とする親水性被膜。ならびに、前記花卉状透明アルミナ膜が、アルミニウムアルコキシドと安定化剤から少なくともなる塗布液で被膜を乾燥し熱処理して成膜したアモルファスアルミナ膜を、熱水処理し、乾燥、焼成したことでなる花卉状の透明アルミナ膜であることを特徴とする上述した親水性被膜。

【0024】また、前記花卉状透明アルミナ膜が、該花卉状透明アルミナ膜の中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ $R_a'$ 値が17nm以上、かつ比表面積 $S_g$ が1.5以上であることを特徴とする上述した親水性被膜。

【0025】さらに、前記親水膜が、シリカ系薄膜であることを特徴とする上述した親水性被膜。さらに、前記シリカ系薄膜が、 $R^1, R^2, R^3, SiX_{4-a-b-c}$  [ $R^1, R^2, R^3$ : 脂肪族炭化水素基および/あるいは芳香族炭化水素基。a, b, c: 0~3。a+b+c: 0~3。X: 水酸基または加水分解性官能基]を主成分としてなる塗布溶液を塗布し、加熱処理した被覆膜であることを特徴とする上述した親水性被膜。

【0026】さらにまた、前記基体が、透明ガラス基板であることを特徴とする上述した親水性被膜。また、基体上に、アルミニウムアルコキシドと安定化剤から少なくともなる塗布液を塗布し、乾燥、焼成をしてアモルファスアルミナ膜を成膜し、次いで該アモルファスアルミナ膜に熱水処理をし、乾燥、焼成して花卉状透明アルミナ膜を形成した後、その上に、 $R^1, R^2, R^3, SiX_{4-a-b-c}$  [ $R^1, R^2, R^3$ : 脂肪族炭化水素基および/あるいは芳香族炭化水素基。a, b, c: 0~3。a+b+c: 0~3。X: 水酸基または加水分解性官能基]を主成分としてなる塗布溶液を塗布し、加熱処理して親水膜を被覆形成したことを特徴とする親水性被膜の形成法。

【0027】さらに、前記塗布溶液が、4官能性シラン( $SiX_4$ , X: 加水分解性官能基でハロゲン原子、アルコキシ基、イソシアネート基、アミド基、アミノ基)を主成分とする塗布溶液であることを特徴とする上述した親水性被膜の形成法。

【0028】さらにまた、前記基体が、透明ガラス基板であることを特徴とする上述した親水性被膜の形成法をそれぞれ提供するものである。

【0029】

【発明の実施の形態】ここで、前記したように、基体上に形成した花卉状透明アルミナ膜と、該花卉状透明アルミナ膜上に被覆した親水膜とでなる親水性被膜としたのは、その特異な空隙とその特異な形状の集合体化にしかつ比表面積を高めるようより制御した透明アルミナ膜として、下地層膜としてよりその機能と性能を発揮しかつより実用化の実効をもたらし得るものとしたなかで、その上に親水膜を被覆形成し、親水膜の含浸性、担持性あるいは拘持性の性能を高めることを同時にもち、表層表面の特異な凹凸状を活かして相乗効果を発現せしめ、より優れた高親水性被膜をより安定した状態で得ること

ある。

【0030】下地層膜としての花卉状透明アルミナ膜としては、アルミニウムアルコキシドと安定化剤から少なくともなる塗布液で被膜を、例えば約600℃以下で乾燥し熱処理して成膜したアモルファスアルミナ膜を、熱水処理し、乾燥、焼成したことでなる花卉状の透明アルミナ膜であって、該花卉状透明アルミナ膜の中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ $R_a$ 値が17nm以上、かつ比表面積 $S_g$ が1.5以上である。

【0031】前記アルミニウムアルコキシドとしては、例えばアルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウム-sec-ブトキシド、アルミニウム-tert-ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナートなどが挙げられる。

【0032】また、前記安定化剤としては、例えばアセチルアセトンやアセト酢酸エチル等の $\beta$ -ジケトン類、モノエタノールアミンやジエタノールアミンやトリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、さらに一般的な金属アルコキシドの安定化剤などが挙げられる。

【0033】また、希釈溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、さらに一般的なゾルゲル法において用いられる希釈溶媒などが挙げられる。

【0034】また、前記アルミニウムアルコキシドと安定化剤から少なくともなる塗布液としては、アルミニウムアルコキシドが空気中の水分とすばやく反応ゲル化し白濁化するのに対し、これを防止する効果がある例えば $\beta$ -ジケトン類やアルカノールアミン類等の安定化剤を例えばモル比で約1以上を加え、各種アルコール等の希釈溶媒で塗布し易い濃度まで、例えばディッピング法による塗布では希釈アルコールのアルミニウムアルコキシドの比はモル比で約10以上、好ましくは約20以上である等に希釈し、少量の水を触媒として加えることで塗布液とした。

【0035】なお、好ましい混合割合としては、モル比で、例えばアルミニウムアルコキシド：希釈溶媒：安定化剤：水=1：10～100：0.5～2：0～5である。またなお、その各原料の添加混合する塗布液の調製については、例えば後述する実施例1のようにする。

【0036】さらに、親水膜用の親水剤としては、例えば $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $SiX_{4-a-b-c}$  [ $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ : 脂肪族炭化水素基および/あるいは芳香族炭化水素基,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ : 0～3,  $a+b+c$ : 0～3,  $X$ : 水酸基または加水分解性官能基(ハロゲン原子、アルコキシ基、イソシアネート基)]で表される化合物であり、例えば $a+b+c=0$ の4官能性シランの場合は室温または/および焼成によりシリカ系薄膜となり、また例えば $a+b+c=1, 2, 3$ ( $R$ がメチル基、エチル基、フェニル基など)の場合は膜を高温で焼成することにより炭化水素基:  $R$ を焼成・酸化させることでシリカ系薄膜とすることができる。

【0037】具体的には例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど。またテトラクロロシラン、テトライソシアネートシラン、エトキシシラントリイソシアネートなどが挙げられる。

【0038】さらに例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、メチルシリルトリイソシアネート、ジメチルシリルジイソシアネート、ビニルシリルトリイソシアネートなどが挙げられる。

【0039】さらに例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルクロロシランなど。また3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなど。さらにポリシラザンおよびシラザン系などが挙げられる。

【0040】上記したこれらのものまたは/およびその加水分解物を適宜1種または2種以上選択して用いることができる。また、膜付けする塗布法としては、例えばディッピング法、スピンコート法、ノズルフローコート法、スプレー法、リバースコート法、フレキソ法、印刷法、フローコート法、ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段が適宜採用し得るものである。なかでもディッピング法における引き上げ速度としては、必要な膜厚によって適宜選択すればよいことではあるが、浸漬後例えば約0.1乃至3.0mm/秒程度の静かな均一速度で引き上げることが好ましい。

【0041】またさらに、前記アモルファスアルミナ膜を成膜する際における乾燥、焼成については、例えば約600℃程度以下、好ましくは約550℃程度以下で約5分間乃至60分間程度である。また、熱水処理後における乾燥、焼成については、例えば約100℃程度前後で約10分間前後の乾燥のみ、もしくは該乾燥に続いて焼成、例えば約300℃乃至500℃程度で約10分間前後の焼成をし、花卉状の透明アルミナ膜を形成し、より実用化し得て実効を有する花卉状透明アルミナ膜をうることができた。なお、該花卉状透明アルミナ膜の膜厚としては、約50nm以上400nm以下程度が好ましいものである。また、親水膜における乾燥、焼成については、例えば室温乃至約10

0℃程度前後で約120乃至10分間程度前後の乾燥のみ、もしくは該乾燥に続いて焼成、例えば約450℃乃至120℃程度で約1乃至30分間前後の焼成である。

【0042】また、前記アモルファスアルミナ膜の熱水処理については、例えば50℃乃至100℃の熱水または約100℃程度にボイルされた熱水中に該アモルファスアルミナ膜付きガラス基板を浸漬して、該アモルファスアルミナ膜の表層表面が解膠作用等を受けることで、後述する図1乃至図3に示すように、特異な微小な孔状の空隙をもって特異な花卉状のものがランダムに集合体化した表層表面を有するものと成り、所期のめざす特異な空隙と形状化をなしうることができ、例えば含浸性や担持性や拘持性等下地層膜として、その機能や性能をより充分に発揮する膜と成し得る花卉状透明アルミナ膜となる。また、該熱水処理の処理時間としては、約5分間乃至24時間前後が好ましいものである。

【0043】またさらに、得られた花卉状透明アルミナ膜の評価法の一つとしては、走査型電子顕微鏡 (SEM) による5.0万倍で表層表面を上面視した写真観察、5.0万倍の側断面視した写真観察、ならびにサイクリックコンタクトモード原子間力顕微鏡 (CC-AFM) による表層表面を斜視した写真観察ならびに該観察による該膜の中心線平均粗さ $R_a$ を面拡張した平均面粗さ $R_a'$ 値と比表面積 $S_R$ を求めて表示できるようにしたものである。〔実施例1を参照のこと〕。

【0044】その結果、図1乃至図3に示すようになり、例えば空隙の大きさが約50nm乃至100nm程度で花卉状物が約20nm乃至50nm程度となり、なかでも前記平均面粗さ $R_a'$ 値が約17nm以上、かつ比表面積 $S_R$ が1.5以上程度であり、好ましくは $R_a'$ 値が約20nm以上、かつ比表面積 $S_R$ が1.7以上程度である。なお、該両者の値が極端に大きくなればヘイズ等の問題が生じることは言うまでもない。

【0045】またさらに、親水膜における親水性能の評価法の一つとしては、接触角計 (エルマ株製) を用い、該膜の大気中 (約25℃) での水滴 (水滴量約1.7  $\mu$ l) に対する接触角 $\theta$  (°) を測定することで行った。その結果、接触角 $\theta$ は約10°以下、好ましくは接触角 $\theta$ が約8°以下程度であり、高親水性能を有するものであった。

【0046】なお、防曇性能の評価法としては、約40℃の飽和水蒸気に約10分間あて、濡れた表面を布で拭き取る操作を繰り返して、表面が曇り始める回数で評価した。但し既存の種々の評価法を採用してもよいことは言うまでもない。

【0047】前述したとおり、本発明の親水性被膜及びその形成法によれば、基体上に形成した花卉状透明アルミナ膜と、該花卉状透明アルミナ膜上に被覆した親水膜とで形成したことにより、親水膜の含浸性、担持性あるいは拘持性の性能を高めることができる、その特異な空

隙とその特異な形状の集合体化とするよりより制御した微細でしっかりしかつ比表面積を高めた花卉状形状を呈する透明アルミナ膜を下地層膜としてでき、その上に親水膜を被覆するよう被膜することで、高安全性で厄介な工程なく簡便に効率よく得られ、親水膜の含浸性、担持性あるいは拘持性の性能を高めると同時に、表層表面の特異な凹凸状を活かして相乗効果を発現せしめ、持続性をもつ優れた高親水性膜をもたらし格段にその性能を発揮することとなり、透明で光学特性を損なうことなく、かつ防曇性、硬さも向上し、必要に応じて高温で焼成することで膜全体を酸化物系 (無機系) とすることができて耐熱性あるいは耐候性等が優れたものとなり、汚れ (汚染) にも強さを発揮することも期待できる等、建築建築用もしくは自動車用等の窓材、各種膜付きガラス物品あるいは各種建築資材用等において有用な親水性被膜及びその形成法を提供するものである。

【0048】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明に係る実施例に限定されるものではない。

【0049】実施例1

大きさ約100mm×100mm、厚さ約2mmのクリア・フロートガラス基板を中性洗剤、水すすぎ、アルコールで順次洗浄し、乾燥した後、アセトンで拭拭し被膜用ガラス基板とした。

【0050】アルミニウム-sec-ブトキシド [Al(O-sec-Bu)<sub>3</sub>] とイソプロピルアルコール [IPA] とを約30分間室温で攪拌し、アセト酢酸エチル [EAcAc] を添加し約3時間室温で攪拌し、さらに水 [H<sub>2</sub>O] と [IPA] を加え、モル比で、Al(O-sec-Bu)<sub>3</sub> : IPA : EAcAc : H<sub>2</sub>O = 1 : 20 : 1 : 2 の割合とし、約1時間室温で攪拌し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゾルである下地層膜用塗布液を調製した。

【0051】次いで、前記被膜用ガラス基板の片面をマスク材でマスキングし、該下地層膜用塗布液槽内にマスキング付き被膜用ガラス基板を浸漬した後、約1mm/秒のスピードで引き上げ、マスク材を除去することでなすディッピング法により前記被膜用ガラス基板の表面に塗布膜を形成した。

【0052】続いて、約500℃で約10分間乾燥焼成する熱処理をし、透明アモルファスアルミナ膜を得た。次に、約100℃の熱水中に約0.5乃至2時間程度浸漬する熱水処理をした後、約100℃で約10分間程度乾燥し、さらに約400℃で約10分間程度焼成し、特異な表層表面形状をした透明アルミナ薄膜付きガラス基板を得た。

【0053】得られた該特異な表層表面形状をした透明アルミナ薄膜付きガラス基板の透明アルミナ薄膜について、下記の評価をした。

〔表層表面の観察〕

イ、走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立製作所製 S-4500、加速電圧5.0kV、倍率5.0万倍) で観察した。その

一部として上面視した表層表面の写真と側断面視した断面の写真で示す。

【0054】ロ、走査型プローブ顕微鏡のサイクリックコンタクトモード原子間力顕微鏡(CC-AFM)〔セイコー電子工業(株)製、SPI3700、1.0 μm四方スキャン〕で観察した。該アルミナ薄膜の中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さRa' 値(nm)と比表面積[S<sub>R</sub>]で示す。

$$Ra' = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dx dy$$

【0057】但し、Ra' : 平均面粗さ値(nm)。S<sub>0</sub> : 測定面が理想的にフラットであるとした時の面積、|X<sub>R</sub> - X<sub>L</sub>| × |Y<sub>T</sub> - Y<sub>B</sub>|。F(X, Y) : 測定点(X, Y)における高さ、XはX座標、YはY座標。X<sub>L</sub> ~ X<sub>R</sub> : 測定面のX座標の範囲。Y<sub>B</sub> ~ Y<sub>T</sub> : 測定面のY座標の範囲。Z<sub>0</sub> : 測定面内の平均の高さ。

【0058】また、比表面積[S<sub>R</sub>]は、S<sub>R</sub> = S / S<sub>0</sub> [S<sub>0</sub> : 測定面が理想的にフラットであるときの面積。S : 実際の測定面の表面積。]で求められる。なお、実際の測定面の表面積は次のようにして求める。

【0059】先ず、最も近接した3つのデータ点(A, B, C)より成る微小三角形に分割し、次いで各微小三角形の面積ΔSを、ベクトル積を用いて求める。ΔS (ΔABC) = |AB × AC| / 2 [但し、ABおよびACは各辺の長さ]となり、このΔSの総和が求める表面積Sになる。

【0060】その結果、得られた透明アルミナ薄膜付きガラス基板における透明アルミナ膜の表層表面は、5.0万倍で上面視した表層表面のSEM写真を図1に示すように、また5.0万倍の側断面視した断面のSEM写真を図2に示すようになり、約50nm乃至100nm程度の微細でかつ入り組んだ特異な孔状空隙を醸し出し、約20nm乃至50nm程度の微小な大きさでランダム状にかつ複雑に入り組んだ特異な花卉形状を呈して集合体化したものである花卉状透明アルミナ膜であった。

【0061】さらに、前記花卉状透明アルミナ膜を斜視したCC-AFM写真は図3に示すようになり、前記平均面粗さRa' 値(nm)は約22nm程度で、かつ比表面積[S<sub>R</sub>]は約1.8程度であった。

【0062】また膜厚としては約150nm程度であったが、約50nm乃至400nm程度の範囲で、クラック等の欠陥の発現もなく、花卉状透明アルミナ膜を得ることができた。なお、得られた花卉状透明アルミナ膜付きガラス基板の花卉状透明アルミナ膜について、例えばその硬さ、耐熱性、耐候性、可視光透過率や可視光反射率等の光学特性などを評価したところ、例えば充分透視性に優れ、優れた反射低減性を示し、その硬さも向上したのとなり、耐熱性や耐候性もあるものであった。

【0063】さらに次いで、テトラエトキシシラン[TE

OS、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>とエタノール[EtOH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]を混合し、これに水[H<sub>2</sub>O(0.01M HCl)]を添加して、モル比で、TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O(0.01M HCl)=1:20:8の割合になるようにし、室温で約4時間攪拌し、SiO<sub>2</sub>ゾル液を得て親水膜用塗布液とした。

【0056】

【数1】

【0064】前記花卉状透明アルミナ膜付きガラス基板の非膜面側をマスク材でマスキングし、該親水膜用塗布液槽内の親水膜用塗布液中に該花卉状透明アルミナ膜付きガラス基板を浸漬し、引き上げスピード約1.0 mm/秒で引き上げ、マスク材を取り剥がすことでなし、ディッピング法により前記花卉状透明アルミナ膜付きガラス基板の花卉状透明アルミナ薄膜上に被覆するように塗膜を形成した。

【0065】次いで、該親水膜を被覆した花卉状透明アルミナ膜付きガラス基板の親水膜を乾燥し、約400℃程度で約10分間程度の熱処理をし、SiO<sub>2</sub>の親水膜と花卉状透明アルミナ膜を2層に積層した積層膜付きガラス基板を得た。

【0066】得られた積層膜付きガラス基板について、下記の試験を行った。

〔親水性試験〕該積層膜の大気中(約25℃)での水(水滴量約1.7 μl)に対する接触角θ(°)を、接触角計〔エルマ(株)製〕を用いて測定した。

【0067】その結果は、接触角θが約4.6°であり、低い接触角となり、防曇性も格段に優れるものとなり、所期の性能を有する親水性膜であった。

【0068】

【発明の効果】以上前述したように、本発明の親水性被膜及びその形成法によれば、手軽に容易な膜形成手段ならびに熱水処理でもって被膜を安価に効率よく得られ、該被膜において制御した特異な形状の花卉状の集合体で成す、特異な孔状の空隙を醸し出して成る表層表面を有しかつ比表面積をより高めるアルミナ酸化物薄膜をうることができ、例えば親水性薄膜など各種機能性薄膜の下地層膜として抜群の含浸性、担持性あるいは拘持性で埋め込み被覆せしめてその性能を充分発現することとなる等、特異な表層表面形状と親水膜による相乗効果をもたらし格段にその性能を発揮して、透明で光学特性を損な



うことなく高親水性とすることができ、防曇性、密着性、耐熱性、耐久性ならびに耐候性等に優れたものとなる等、建築建装用もしくは自動車用窓材をはじめ、各種ガラス物品、建材物品等において好適に採用できる、有用な親水性被膜及びその形成法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

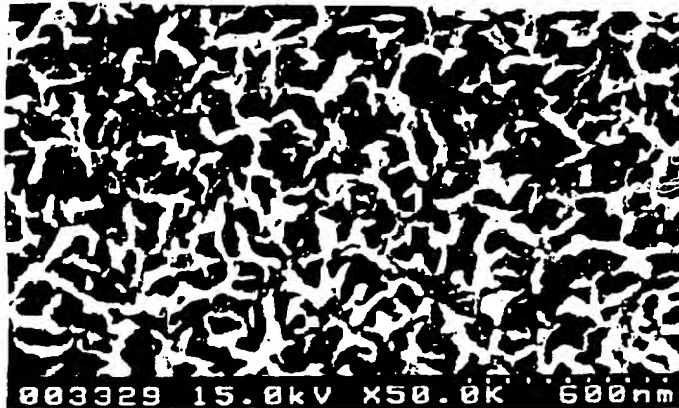
【図1】実施例1において、本発明の下地層膜である花弁状透明アルミナ膜に対し、SEMによって5.0万倍で上

面視した表層表面の写真を示す図である。

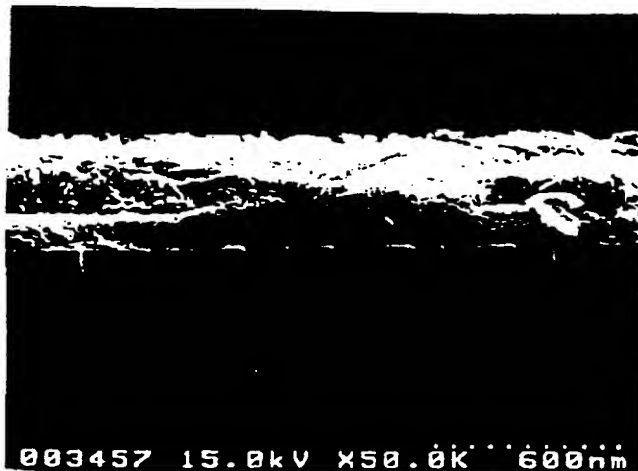
【図2】実施例1において、本発明の下地層膜である花弁状透明アルミナ膜に対し、SEMによって5.0万倍で側断面視した断面の写真を示す図である。

【図3】実施例1において、本発明の下地層膜である花弁状透明アルミナ膜に対し、CC-AFMによって斜視した表層表面の写真を示す図である。

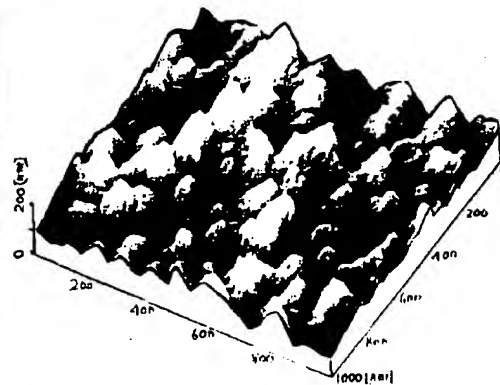
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 忠永 清治  
大阪府堺市中百舌鳥町6-998-3

(72)発明者 稲葉 博司  
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72)発明者 湯浅 章  
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72)発明者 赤松 佳則  
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72)発明者 山本 秀樹  
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内